

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-182388
 (43)Date of publication of application : 26.06.2002

(51)Int.Cl. G03F 7/033
 C08F 2/44
 C08F 2/50
 C08F220/04
 C08F220/26
 C08F222/00
 C08F265/00
 G03F 7/004
 G03F 7/027
 G03F 7/028
 G03F 7/11
 G03F 7/40

(21)Application number : 2000-383248

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 18.12.2000

(72)Inventor : IWASAKI MASAYUKI
 TANAKA MITSUTOSHI
 WAKATA YUICHI
 YAMAMOTO MIZUKI

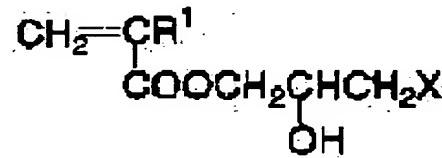
**(54) NEGATIVE TYPE PHOTORESISTIVE THERMOSETTING RESIN COMPOSITION,
 NEGATIVE TYPE PHOTORESISTIVE THERMOSETTING RESIN LAYER TRANSFER MATERIAL
 AND NEGATIVE TYPE DURABLE IMAGE FORMING METHOD**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative type photosensitive thermosetting resin composition having excellent shelf stability, developable with a weakly basic aqueous solution, having high resolution, excellent transparency, heat and chemical resistances and insulating property and to provide a material for transferring negative type photosensitive thermosetting resin layer.

SOLUTION: The negative type photosensitive thermosetting resin composition contains at least 10–90 mass% alkali-soluble resin obtained by copolymerizing a polymerizable monomer of formula (I) and a carboxylic acid-containing monomer, 5–50 mass% ethylenically unsaturated compound and 0.1–50 mass% photopolymerization initiator, based on the total solid content. The material for transferring negative type photosensitive thermosetting resin layer is obtained by disposing a layer comprising the negative type photosensitive thermosetting resin on a temporary base body. In the formula (I), R¹ is H or methyl and X is halogen, hydroxy, alkoxy which may have a 1–12C substituent, aryloxy or the like.

一般式 (I)



LEGAL STATUS

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Date of request for examination] 08.09.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-182388
(P2002-182388A)

(43)公開日 平成14年6月26日 (2002.6.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
G 03 F 7/033		G 03 F 7/033	2 H 0 2 5
C 08 F 2/44		C 08 F 2/44	C 2 H 0 9 6
2/50		2/50	4 J 0 1 1
220/04		220/04	4 J 0 2 6
220/26		220/26	4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 21 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-383248(P2000-383248)

(22)出願日 平成12年12月18日 (2000.12.18)

(71)出願人 000005201
富士写真フィルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地
(72)発明者 岩崎 政幸
静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フィルム株式会社内
(72)発明者 田中 光利
静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フィルム株式会社内
(74)代理人 100079049
弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物、ネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料、及びネガ型耐性画像形成方法

(57)【要約】

【課題】 保存安定性に優れ、弱アルカリ性水溶液により現像可能で、解像度が高く、透明性、耐熱性、耐薬品性、及び絶縁性にも優れたネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物、及びネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料を提供する。

【解決手段】 全固形分中の質量百分率が、10~90%である下記式(I)で表される重合性モノマーとカルボン酸基含有モノマーとの共重合で得られるアルカリ可溶性樹脂と、5~50%であるエチレン不飽和化合物と、0.1~50%である光重合開始剤と、を少なくとも含有するネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物、ならびに該ネガ型感光性熱硬化性樹脂からなる層を、仮支持体上に設けたネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料である。

下記式(I)中、R¹は水素原子又はメチル基を表し、Xは、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数が1~12の置換基を有していてもよいアルコキシ基、アリールオキシ基等を表す。

【化1】

一般式(I)

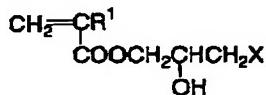


【特許請求の範囲】

【請求項1】 全固形分中の質量百分率が、10～90%である少なくとも下記一般式(I)で表される重合性モノマーとカルボン酸基含有モノマーとを共重合することにより得られるアルカリ可溶性樹脂と、5～50%であるエチレン不飽和化合物と、0.1～50%である光重合開始剤と、を少なくとも含有することを特徴とするネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物。

【化1】

一般式(I)



前記一般式(I)において、R¹は、水素原子又はメチル基を表す。Xは、ハログン原子、ヒドロキシ基、炭素数が1～12の置換基を有していてもよい、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、又はアリールスルホニルオキシ基を表す。前記置換基は、ハログン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、及びアリール基の中から選ばれる。

【請求項2】 前記アルカリ可溶性樹脂が、少なくとも5～80モル%の前記一般式(I)で表される重合性モノマーと、5～80モル%の前記カルボン酸基含有モノマーとを共重合することにより得られるアルカリ可溶性樹脂である請求項1に記載のネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 仮支持体上に、請求項1又は2に記載のネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物からなる層を設けたことを特徴とするネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料。

【請求項4】 仮支持体上に、アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層と、中間層と、請求項1又は2に記載のネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物からなる層とを、この順に設けた請求項3に記載のネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料。

【請求項5】 透明導電性配線を有する基体上に請求項1又は2に記載のネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物からなる層を形成した後、パターン露光を行う工程と、現像により前記基体上における前記ネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物からなる層の未露光部を除去してパターン形成を行う工程と、150℃以上で加熱を行う工程と、を有することを特徴とするネガ型耐性画像形成方法。

【請求項6】 前記透明導電性配線を有する基体が、透明導電性配線の上及び下のいずれか一方に、カラーフィルター層を有する基体である請求項5に記載のネガ型耐性画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物、ネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料、及びネガ型耐性画像形成方法に関し、詳しくは、液晶表示素子等のパネル用スペーサーや絶縁膜、カラーフィルター上の液晶配向分割制御材や平坦化用オーバーコート材等（以下、これらを「構造物」と称する場合がある。）を形成するためのネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物、ネガ型感光性熱硬化樹脂層転写材料、及び転写法（ラミネート方式）によって前記構造物を製造するのに好適なネガ型耐性画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、透明性が約5～20ミクロンである解像度を有し、約1～10ミクロンの高さを有する微細な構造体形成のニーズが拡大している。構造体としては、例えば、カラーフィルター用マイクロ集光レンズ、液晶ディスプレイパネル用スペーサー、ハイアパーチャ一方式（以下、「HA方式」と称する場合がある。）液晶ディスプレイ用の絶縁膜、カラーフィルターオンアレイ方式（以下、「COA方式」と称する場合がある。）液晶ディスプレイ用絶縁膜、カラーフィルター上の配向分割用構造体、プラズマアドレス方式液晶ディスプレイ用液晶配向制御材、カラーフィルター上の平坦化用オーバーコート材等が挙げられる。

【0003】これらの構造体形成には、従来、ポジ型感光性物質にエポキシ架橋剤を添加した樹脂組成物、ネガ型感光性物質にエポキシ架橋剤を添加した樹脂組成物等のような、感光性成分と架橋剤と樹脂又は架橋性樹脂の成分とからなるものが用いられてきた。例えば、特開平3-223702号公報には、アルカリ可溶性樹脂と、感光剤である1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルと、熱硬化剤と、溶剤と、から成るレンズ形成用ポジ型感光材料が開示されている。また、該公報には、架橋剤としてアルキロルメラミン系架橋剤が記載され、これらの材料を用いてカラーフィルター上に塗膜を形成後、フォトリソグラフィーによりパターン形成し、100～160℃で1～30分程度、加熱処理することでマイクロ集光レンズが形成できる旨が記載されている。

【0004】また、特開平5-158232号公報には、ヒドロキシスチレン及びメチルメタクリレートの共重合体と、キノンジアジド基含有化合物と、熱硬化性樹脂と、を含有するポジ型フォトレジスト組成物が開示されており、光照射及び現像によりパターン形成した後、紫外線を全面照射し、100～300℃で2～15分間の加熱処理を行ってパターンを流動化し、半円球状のマイクロレンズを形成する方法が記載されている。なお、前記熱硬化性樹脂としては、メラミン樹脂、尿素樹脂、アルコキシメチル化メラミン樹脂、アルコキシメチル化尿素樹脂等が挙げられている。

【0005】さらに、特許第2947350号公報に

は、液晶セル基板上にジグザグの突起パターンを形成し、その上に液晶配向膜を形成すると、配向分割が実現される結果、液晶ディスプレイにおける視野角が改良されることが開示されている。前記突起パターン形成材料としては、ノボラック型フォトレジストが用いられている。また、突起パターンの断面が蒲鉾（シリンド）形の突起パターンである方が、より安定した配向を得られる旨が記載されている。しかしながら、前記突起パターン形成材料として、ノボラック型フォトレジストを用いた場合は、ベーク後の蒲鉾状突起パターンに軽微な着色が起こり、耐熱性及び耐薬品性に欠ける、という問題がある。

【0006】前記組成物により、形状及び透明度に優れたマイクロレンズや突起パターン等の構造体形成は可能ではあるが、メラミン樹脂等の架橋剤を含まない場合は、耐熱性及び耐溶剤性に劣り、公知の架橋剤を含む場合は、感光性組成物の保存安定性が不十分であるため、使用しにくいという問題がある。

【0007】米国特許第5641974号明細書には、HA方式の液晶ディスプレイを実現するため、TFTアレイ基板上に絶縁性透明樹脂の構造体を形成する方法が開示されている。その例として、透明電極とドレインとの間を接続するのにコンタクトホールを形成する目的で、ネガ型感光性樹脂として誘電率が約5以下のベンゾシクロブテン（BCB）と、透明な光重合系感光性樹脂と、を使用することについて記載されている。

【0008】米国特許第5994721号には、絶縁性のカラーフィルターをTFT基板側に形成することにより、高開口率を実現するCOA方式の液晶ディスプレイが開示されている。また無色透明な絶縁性感光性樹脂層をカラーフィルター層の上に形成する方法も開示されている。

【0009】特開平11-323057号公報には、アクリル系共重合体と、酸性基含有モノマー／アリルメタクリレート共重合体と、感放射線性化合物と、溶剤とを含有する、液晶ディスプレイのスペーサー用または保護層用の、放射線硬化性組成物が開示されている。

【0010】前述したネガ型感光性樹脂は、透明性や絶縁性には優れるが、エッティングレジストの剥離工程において使用される有機溶剤系剥離液に対する耐性（耐薬品性）が不十分という問題がある。また、特開昭59-151152号公報には、重合体酸バインダーと、多官能モノマーと、光開始剤と、アルデヒド縮合樹脂前駆体とからなる組成物が開示されている。この組成物から得られる硬化膜は、透明性や耐薬品性にも優れているが、組成物の保存安定性が不足しているだけでなく、約5μm～約10μmの解像度を得る能力においては不十分という問題がある。

【0011】一方、予めフィルム支持体上に感光性組成物を塗布乾燥し、フィルムレジストとして提供し、それ

を用いて基板上に感光性層を転写して、基板上に感光性層を施す方法は、転写法（ラミネート法）と呼ばれ、高生産性と高品質での薄膜形成が可能である。このタイプの材料を使用した方法が、特開平10-97061号公報、及び特開平10-206888号公報に記載されている。即ち、オーバーコートフィルム（ネガ型）をラミネート法によって貼着し、パターンニングを行うことによる特徴のある層間絶縁膜を形成する方法が開示されている。この方法により得られる絶縁膜形成のための感光性樹脂層は、膜厚の均一性が優れるため、コンタクトホールのサイズ精度や位置による均一性が良好である。しかしながら、公知の材料には、耐薬品性と保存安定性とを兼ね備えたものがないため、高収率でHA、COA用絶縁層や液晶配向制御材等を製造することは困難という問題がある。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記從来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、保存安定性に優れており、使い易く、pH10程度の弱アルカリ性水溶液により現像可能であり、解像度が高く、熱硬化後の着色がなく透明性に優れ、耐熱性、耐薬品性、及び絶縁性にも優れたネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物を提供することを第1の目的とする。また、本発明は、転写法（ラミネート方式）に使用可能であり、可とう性に富んだ塗工品が製造可能で、実質的に無色透明であり、耐熱性及び耐薬品性に優れた画像を与えることのできる、保存安定性に優れたネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料を提供することを第2の目的とする。さらに、本発明は、転写法（ラミネート方式）により、実質的に無色透明であり、保存安定性、耐熱性、及び耐薬品性に優れた画像を与えることのできるネガ型耐性画像形成方法を提供することを第3の目的とする。

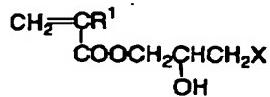
【0013】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決する手段は以下の通りである。即ち、
 <1> 全固形分中の質量百分率が、10～90%である少なくとも下記一般式（I）で表される重合性モノマーとカルボン酸基含有モノマーとを共重合することにより得られるアルカリ可溶性樹脂と、5～50%であるエチレン不飽和化合物と、0.1～50%である光重合開始剤と、を少なくとも含有することを特徴とするネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物である。

【0014】

【化2】

一般式（I）



【0015】前記一般式(Ⅰ)において、R¹は、水素原子又はメチル基を表す。Xは、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数が1～12の置換基を有していてもよい、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、又はアリールスルホニルオキシ基を表す。前記置換基は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、及びアリール基の中から選ばれる。

【0016】<2> 前記アルカリ可溶性樹脂が、少なくとも5～80モル%の前記一般式(Ⅰ)で表される重合性モノマーと、5～80モル%の前記カルボン酸基含有モノマーとを共重合することにより得られるアルカリ可溶性樹脂である前記<1>に記載のネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物である。

【0017】<3> 仮支持体上に、前記<1>又は<2>に記載のネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物からなる層を設けたことを特徴とするネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料である。

<4> 仮支持体上に、アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層と、中間層と、前記<1>又は<2>に記載のネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物からなる層とを、この順に設けた前記<3>に記載のネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料である。

【0018】<5> 透明導電性配線を有する基体上に前記<1>又は<2>に記載のネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物からなる層を形成した後、パターン露光を行う工程と、現像により前記基体上における前記ネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物からなる層の未露光部を除去してパターン形成を行う工程と、150℃以上で加熱を行う工程と、を有することを特徴とするネガ型耐性画像形成方法である。

<6> 前記透明導電性配線を有する基体が、透明導電性配線の上及び下のいずれか一方に、カラーフィルター層を有する基体である前記<5>に記載のネガ型耐性画像形成方法である。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明のネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物、ネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料、及びネガ型耐性画像形成方法について詳細に説明する。ここでは、本発明のネガ型感光性熱硬化樹脂組成物について説明する。

【0020】(ネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物) 本発明のネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物は、全固形分中の質量百分率が、10～90%である少なくとも下記一般式(Ⅰ)で表される重合性モノマーとカルボン酸基含有モノマーとを共重合することにより得られるアルカリ可溶性樹脂(成分①)と、5～50%であるエチレン不飽和化合物(成分②)と、0.1～50%である光重合開

10

20

30

40

50

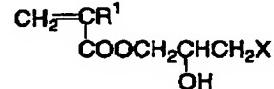
始剤(成分③)と、を少なくとも含有することを特徴とする。

【0021】<成分①>成分①、即ち、下記一般式(Ⅰ)で表される重合性モノマーとカルボン酸基含有モノマーとを共重合することにより得られるアルカリ可溶性樹脂は、高温で架橋反応が開始される、水酸基とカルボン酸基を有する架橋性樹脂である。本発明のネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物において、全固形分中における成分①の質量百分率としては、10～90%が好ましく、20～80%がより好ましく、30～70%が特に好ましい。成分①は、下記一般式(Ⅰ)で表される重合性モノマーと、カルボン酸基含有モノマーと、場合により、これらのモノマーとは異なり、これらのモノマーと共に重合可能なエチレン不飽和モノマーと、を共重合させることにより得られるアルカリ可溶性樹脂であってもよい。

【0022】

【化3】

一般式(Ⅰ)



【0023】前記一般式(Ⅰ)において、R¹は、水素原子又はメチル基を表す。

【0024】Xは、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数が1～12の置換基を有していてもよい、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、又はアリールスルホニルオキシ基を表す。

【0025】前記炭素数が1～12の置換基を有していてもよいアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-s-o-プロポキシ基、n-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-ドデシルオキシ基が挙げられ、その中でも、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基が好ましく、メトキシ基がより好ましい。

【0026】前記炭素数が1～12の置換基を有していてもよいアリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、p-メチルフェノキシ基、o-メチルフェノキシ基、m-メチルフェノキシ基、p-エチルフェノキシ基、a-ナフトキシ基、4-メチルナフトキシ基、p-メトキシフェノキシ基、p-クロロフェノキシ基が挙げられ、その中でも、フェノキシ基、p-メチルフェノキシ基、p-クロロフェノキシ基が好ましく、フェノキシ基がより好ましい。

【0027】前記炭素数が1～12の置換基を有していてもよいアルキルカルボニルオキシ基としては、例え

ば、アセトキシ基、クロロアセトキシ基、プロピオニルオキシ基、フルオロアセトキシ基、プロモセトキシ基、フェノキシアセトキシ基が挙げられ、その中でも、アセトキシ基、クロロアセトキシ基が好ましく、アセトキシ基がより好ましい。

【0028】前記炭素数が1～12の置換基を有してもよいアリールカルボニルオキシ基としては、例えば、ベンゾイルオキシ基、p-メチルベンゾイルオキシ基、p-クロロベンゾイルオキシ基、 α -ナフトイルオキシ基、4-メチルナフトイルオキシ基が挙げられ、その中でも、ベンゾイルオキシ基、p-クロロベンゾイルオキシ基が好ましく、ベンゾイルオキシ基がより好ましい。

【0029】前記炭素数が1～12の置換基を有してもよいアルコキシカルボニルオキシ基としては、例えば、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、ベンジルオキシカルボニルオキシ基が挙げられ、その中でも、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基が好ましく、メトキシカルボニルオキシ基がより好ましい。

【0030】前記炭素数が1～12の置換基を有してもよいアリールオキシカルボニルオキシ基としては、例えば、フェノキシカルボニルオキシ基、p-クロロフェノキシカルボニルオキシ基、p-フルオロフェノキシカルボニルオキシ基、 α -ナフトキシカルボニルオキシ基が挙げられ、その中でも、フェノキシカルボニルオキシ基、p-クロロフェノキシカルボニルオキシ基が好ましく、フェノキシカルボニルオキシ基がより好ましい。

【0031】前記炭素数が1～12の置換基を有してもよいアルキルスルホニルオキシ基としては、例えば、メチルスルホニルオキシ基、クロロメチルスルホニルオキシ基、フルオロメチルスルホニルオキシ基、トリクロロメチルスルホニルオキシ基が挙げられ、その中でも、メチルスルホニルオキシ基、クロロメチルスルホニルオキシ基が好ましく、メチルスルホニルオキシ基がより好ましい。

【0032】前記炭素数が1～12の置換基を有してもよいアリールスルホニルオキシ基としては、例えば、ベンゼンスルホニルオキシ基、p-トルエンスルホニルオキシ基、p-フルオロベンゼンスルホニルオキシ基、 α -ナフタレンスルホニルオキシ基が挙げられ、その中でも、ベンゼンスルホニルオキシ基、p-トルエンスルホニルオキシ基が好ましく、ベンゼンスルホニルオキシ基がより好ましい。

【0033】前記置換基は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アルコキシ基、及びアリール基の中から選ばれる。前記ハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、その中でも、塩素原子、フッ素原子が好ましい。前記ア

ルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、n-ヘキシル基、n-ドデシル基が挙げられ、その中でも、メチル基、エチル基、n-ブロピル基が好ましい。前記アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-ブロポキシ基、iso-ブロポキシ基、n-ブトキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-ドデシルオキシ基が挙げられ、その中でも、メトキシ基、エトキシ基、n-ブロポキシ基が好ましい。前記アリール基としては、例えば、フェニル基、p-クロロフェニル基、m-メチルフェニル基、p-フルオロフェニル基、 α -ナフチル基が挙げられ、その中でも、フェニル基、p-クロロフェニル基が好ましい。そして、前記置換基の中でも、塩素原子、メチル基、メトキシ基、フェニル基がより好ましい。

【0034】前記一般式(I)で表される重合性モノマーの具体例としては、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ブロモ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-フルオロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヨード-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-メトキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-エトキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-t-ブトキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-アセトキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ベニゾイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-メトキシカルボニルオキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等が好適に挙げられ、その中でも、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-アセトキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-メトキシカルボニルオキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートがより好ましく、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタアクリレートが特に好ましい。

【0035】次に、成分①における前記カルボン酸基含有モノマーの具体例としては、(メタ)アクリル酸、ビニル安息香酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、クロトン酸、桂皮酸、アクリル酸ダイマー等が好適に挙げられる。また、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の水酸基を有する单量体と、無水マレイン酸や無水フタル酸のような環状無水物との付加反応物も挙げられる。その中でも(メタ)アクリル酸が特に好ましい。

【0036】前記成分①は、前記一般式(I)で表される重合性モノマーと、前記カルボン酸基含有モノマーと、場合により、これらのモノマーとは異なり、これらのモノマーと共に重合可能なエチレン不飽和モノマーと、

を共重合させることにより得られるアルカリ可溶性樹脂であってもよい。そして、このエチレン不飽和モノマーとしては、前記一般式(I)で表される重合性モノマー及びカルボン酸基含有モノマーに含まれる、エチレン不飽和基以外の基との化学反応性を有さないものであることが好ましく、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、クロトン酸エステル類、ビニルエステル類、マレイン酸ジエステル類、フマル酸ジエステル類、イタコン酸ジエステル類、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド類、スチレン類、ビニルエーテル類が好適に挙げられる。

【0037】前記アクリル酸エステル類の中でも、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、アセトキシエチルアクリレート、フェニルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート等がより好ましい。

【0038】前記メタクリル酸エステル類の中でも、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、アセトキシエチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート等がより好ましい。

【0039】前記クロトン酸エステル類の中でも、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル等がより好ましい。前記ビニルエステル類の中でも、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルメトキシアセテート、安息香酸ビニル等がより好ましい。

【0040】前記マレイン酸ジエステル類の中でも、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル等がより好ましい。前記フマル酸ジエステル類の中でも、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジブチル等がより好ましい。前記イタコン酸ジエステル類の中でも、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等がより好ましい。

【0041】前記アクリルアミド類としては、アクリルアミド、メチルアクリルアミド、エチルアクリルアミド、プロピルアクリルアミド、n-ブチルアクリルアミド、tert-ブチルアクリルアミド、シクロヘキシルアクリルアミド等がより好ましい。

アクリルアミド、2-メトキシエチルアクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、フェニルアクリルアミド、ベンジルアクリルアミド等がより好ましい。

【0042】前記メタクリルアミド類の中でも、メタクリルアミド、メチルメタクリルアミド、エチルメタクリルアミド、プロピルメタクリルアミド、n-ブチルメタクリルアミド、tert-ブチルメタクリルアミド、シクロヘキシルメタクリルアミド、2-メトキシエチルメタクリルアミド、ジメチルメタクリルアミド、ジエチルメタクリルアミド、フェニルメタクリルアミド、ベンジルメタクリルアミド等がより好ましい。

【0043】前記ビニルエーテル類の中でも、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル等がより好ましい。前記スチレン類の中でも、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、メトキシスチレン、ブトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、プロモスチレン、ビニル安息香酸メチル、アルファメチルスチレン等がより好ましい。この他、マレイミド、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルカルバゾール等も好適に挙げられる。

【0044】なお、前記エチレン不飽和モノマーは、1種単独でも、2種以上を併用してもよい。前記エチレン不飽和モノマーの具体例の中でも、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ベンジル、スチレン、メチルスチレン、アルファメチルスチレン、クロロスチレン、プロモスチレン、クロロメチルスチレン、ヒドロキシスチレン等が特に好ましい。

【0045】前記成分①、即ち、少なくとも前記一般式(I)で表される重合性モノマーとカルボン酸基含有モノマーとを共重合することにより得られるアルカリ可溶性樹脂(共重合体)の具体例としては、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとメタクリル酸との共重合体、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとシクロヘキシルメタクリレートとメタクリル酸との共重合体、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとベンジルメタクリレートとメタクリル酸との共重合体が特に好ましく挙げられる。

【0046】前記共重合体は、それぞれ相当するモノマー(単量体)を公知の方法で常法に従って共重合されることで得られる。例えば、これらのモノマー(単量体)を適当な溶媒中に溶解し、ここにラジカル重合開始剤を添加して溶液中で重合させることで得られる。また水性媒体中にこれらの単量体を分散させた状態でいわゆる乳化重合で重合を行ってもよい。

【0047】前記溶媒の具体例としては、用いるモノマー、及び生成する共重合体の溶解性に応じて任意に選択できるが、例えば、メタノール、エタノール、プロパンオール、イソプロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メトキシプロピルアセテート、乳酸エチル、酢酸エチル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、クロロホルム、トルエンや、これらの混合物等が好適に挙げられる。また前記重合開始剤としては、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)、2, 2'-アゾビス-(2, 4'-ジメチルペレロニトリル)等のアゾ系、ベンゾイルペーパーオキシド等の過酸化物系、過硫酸塩等を用いることができる。

【0048】本発明において、成分①のアルカリ可溶性樹脂(共重合体)について、好ましい共重合組成比をモル%で表すと、前記一般式(I)で表される重合性モノマー(a)としては5~80モル%が好ましく、カルボン酸基含有モノマー(b)としては5~80モル%が好ましく、エチレン不飽和モノマー(c)としては0~80モル%が好ましい。さらに、a:10~70モル%、b:10~70モル%、c:0~70モル%がより好ましく、a:20~60モル%、b:20~60モル%、c:0~60モル%が特に好ましい。(但しここでa+b+c=100モル%である。)前記一般式(I)で表される重合性モノマー(a)の組成比が、5モル%未満であると、ベークでの硬化後の耐性が不足し、80モル%を超えると現像性が低下する。前記カルボン酸基含有モノマー(b)の組成比が、5モル%未満では現像性が不足し、80モル%を超えると湿度による膜物性の変化が大きい。前記エチレン不飽和モノマー(c)の組成比が、80モル%を超えると現像性、ベークでの硬化後の耐性が不足する。

【0049】成分①のアルカリ可溶性樹脂(共重合体)の分子量は、任意に調整が可能であるが、質量平均分子量として2000~200000が好ましく、4000~100000が特に好ましい。分子量が2000未満であると膜の強度が不足し、安定な製造が困難になる。一方、分子量が200000を超えると現像性が低下する。

【0050】前述した水酸基とXで表される基を有する単位を持つ共重合体(アルカリ可溶性樹脂)自体は公知であり、感光性樹脂組成物や塗料、接着剤中に利用した例も知られている。(例えば特開平4-293051号、同4-145183号、同7-13330号、同7-196979号、同3-220280号各公報等が挙げられる。)しかしながら、これらはビニル系モノマーの1種としてこれらの単位を導入したものであり、本発明の様な特定の効果の発現を狙ったものではなく、また特定の効果発現に関する記述もない。また、ハロゲン基

含有樹脂の一つとして導入している例も知られている

(特開平3-88883号公報)が、これは光硬化性接着剤の一成分であり、本発明の様な画像形成用途とは異なるものである。さらに、この様な単位に低温架橋性成分としての機能付与を狙った例も知られている(特開平5-55526号公報等)。しかしながら、この場合は共重合体中に、この水酸基と、ハロゲンを有する単位と、アミン塩を有する単位と、を共に導入することで低温での自己架橋性の付与を図っている。しかしながら、この例でも分子中にカルボキシル基を導入したアルカリ現像による画像形成などの記載や、本発明の様な高温でのベークによる架橋等については記載がない。

【0051】<成分②>本発明のネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物は、エチレン不飽和化合物(成分②)を少なくとも含有することを特徴とする。そして、全固形分中の成分②の質量百分率としては、5~70%が好ましく、10~60%がより好ましく、20~50%が特に好ましい。成分②、即ち、エチレン不飽和化合物は、本発明においてエチレン性不飽和結合を少なくとも2個有する付加重合可能な化合物のことを意味し、前記成分①のアルカリ可溶性樹脂のアルカリ水溶液に対する溶解性を失わず、放射線を受けることによって重合し、成分①のアルカリ可溶性樹脂とともに、ネガ型感光性熱硬化性樹脂からなる層のアルカリ水溶液に対する溶解性を減少させるものである。

【0052】ここでは、前記エチレン不飽和化合物について説明する。前記エチレン不飽和化合物は、エチレン性不飽和結合を少なくとも2個有する付加重合可能な化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を1分子中に2個以上有する化合物から選ばれる。例えば、モノマー、ブレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、又はそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学構造を持つものが挙げられる。

【0053】前記モノマー及びその共重合体の具体例としては、不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸等)と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド等が好適に挙げられる。

【0054】前記不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレンジグリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサ

ンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等が好適に挙げられる。

【0055】メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス[p-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]ジメチルメタン、ビス[p-(メタクリルオキシエトキシ)フェニル]ジメチルメタン等がある。

【0056】イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1,3-ブタンジオールジイタコネート、1,4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテライタコネート等がある。

【0057】クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテラジクロトネート等がある。イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテライソクロトネート等がある。

【0058】マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテラマレート等がある。さらに、前述のエステルモノマーの混合物もあげることができる。

【0059】また、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスマタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビスマタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビスマタクリルアミド、

ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスマスアクリルアミド、キシリレンビスマタクリルアミド等が好適に挙げられる。

【0060】その他の例としては、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記一般式(II)で表される水酸基を含有するビニルモノマーを付加せしめた、1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が好適に挙げられる。

【0061】

【化4】

一般式(II)



【0062】前記一般式(II)において、R²及びR³は、各々独立に、水素原子又はメチル基を表す。

【0063】また、特開昭51-37193号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートも好適に挙げられる。さらに、日本接着協会誌v o l. 20, N o. 7, 300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして記載されているものも使用できる。

【0064】なお、成分②のエチレン不飽和化合物は、1種単独で、又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

【0065】<成分③>本発明のネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物は、光重合開始剤(成分③)を少なくとも含有することを特徴とする。そして、全固形分中の成分③の質量百分率としては、0.1~50%が好ましく、0.5~30%がより好ましく、1~10%が特に好ましい。

【0066】成分③、即ち、光重合開始剤は、前記成分②のエチレン性不飽和化合物の光重合を実質的に開始することのできるものである。該光重合開始剤としては、前記エチレン性不飽和化合物の重合を開始する能力を有する化合物は全て使用可能であり、特に紫外線領域の光線に対して感光性を有するものであれば好適に使用できる。また、本発明で用いられる光重合開始剤は、光励起された増感剤と何らかの作用を生じ、活性ラジカルを生成する活性剤であってもよい。

【0067】本発明で好適に用いられる光重合開始剤としては、例えば、ハログン化炭化水素誘導体、ケトン化合物、ケトオキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合

物、ヘキサアリールビイミダゾール、芳香族オニウム塩、ケトオキシムエーテル等が挙げられる。その中でも、特にトリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素、特定のケトオキシム化合物、ヘキサアリールビイミダゾール、ケトオキシムエーテルを用いた系が、感度、保存性、塗膜の基板への密着性等に優れ、より好ましい。

【0068】前記トリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素化合物としては、例えば、若林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2924 (1969) 記載の化合物、例えば、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-s-トリアジン、2-(p-クロルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-s-トリアジン、2-(p-トリル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-s-トリアジン、2-(2', 4'-ジクロルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリクロルメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4-アミノ-6-トリクロルメチル-s-トリアジン等が好適に挙げられる。

【0069】その他、英國特許1388492号明細書記載の化合物、例えば、2-スチリル-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-s-トリアジン、2-(p-メチルスチリル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4-アミノ-6-トリクロルメチル-s-トリアジン等、特開昭53-133428号記載の化合物、例えば、2-(4-メトキシナフート-1-イル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-s-トリアジン、2-(4-エトキシナフト-1-イル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-s-トリアジン、2-[4-(2-エトキシエチル).-ナフト-1-イル]-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-s-トリアジン、2-(4, 7-ジメトキシナフト-1-イル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-s-トリアジン、2-(アセナフト-5-イル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-s-トリアジン等、獨国特許337024号明細書記載の化合物、例えば、2-(4-スチリルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-p-メトキシスチリルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(1-ナフチルビニレンフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-クロロスチリルフェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-チオフェン-2-ビニレンフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等を、好適に挙げることができる。

ロメチル)-s-トリアジン、2-(4-チオフェン-3-ビニレンフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-フラン-2-ビニレンフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-ベンゾフラン-2-ビニレンフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等を、好適に挙げができる。

【0070】また、F. C. Schaefer 等による J. Org. Chem.; 29, 1527 (1964)

記載の化合物、例えば、2-メチル-4, 6-ビス(トリプロモメチル)-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリプロモメチル)-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(ジプロモメチル)-s-トリアジン、2-アミノ-4-メチル-6-トリプロモメチル-s-トリアジン、2-メトキシ-4-メチル-6-トリクロロメチル-s-トリアジン等を、好適に挙げができる。

【0071】さらに、特開昭62-58241号記載の化合物、例えば、2-(4-フェニルアセチレンフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-ナフチル-1-アセチレンフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-p-トリルアセチレンフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-p-メトキシフェニルアセチレンフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-p-イソプロピルフェニルアセチレンフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-p-エチルフェニルアセチレンフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンを挙げができる。

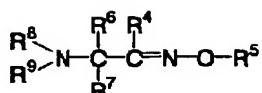
【0072】特開平5-281728号記載の化合物、例えば、2-(4-トリフルオロメチルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2, 6-ジフルオロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2, 6-ジクロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2, 6-ジブロモフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンを挙げができる。また、特開平5-34920号公報に記載の2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-[4-(N, N-ジエトキシカルボニルメチルアミノ)-3-ブロモフェニル]-s-トリアジンが好適に挙げられる。

【0073】次に、本発明における光重合開始剤として、好適に用いられるケトオキシム化合物としては、下記一般式 (III) で表される化合物を好適に挙げることができる。

【0074】

【化5】

一般式(III)



【0075】前記一般式(III)において、R⁴及びR⁵は、各々独立に、置換基を有していてもよく、不飽和結合を含んでいてもよい炭化水素基、又はヘテロ環基を表す。R⁴とR⁵とは、互いに同一でも異なっていてもよい。前記一般式(III)において、R⁶及びR⁷は、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよく不飽和結合を含んでいてもよい炭化水素基、ヘテロ環基、ヒドロキシル基、置換オキシ基、メルカプト基、又は置換チオ基を表す。R⁶と、R⁷とは、互いに同一でも異なっていてもよい。また、R⁸とR⁹とは、互いに結合して環を形成していてもよく、その場合、該環は、-O-、-NR⁸-、-O-CO-、-NH-CO-、-S-、及び/又は-SO₂-を、環の連結主鎖に含んでいてもよい炭素数2~8のアルキレン基を表す。ここで、R⁸及びR⁹は、水素原子、置換基を有していてもよく不飽和結合を有していてもよい炭化水素基、又は置換カルボニル基を表す。

【0076】前記一般式(III)で表される化合物の具体例としては、p-メトキシフェニル2-N,N-ジメチルアミノプロピルケトンオキシム-O-アリルエーテル、p-メチルチオフェニル-2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-O-アリルエーテル、p-メチルチオフェニル-2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-O-ベンジルエーテル、p-メチルチオフェニル-2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-O-n-ブチルエーテル、p-モルフォリノフェニル-2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-O-アリルエーテル、p-メトキシフェニル-2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-O-n-ドデシルエーテル、p-メチルチオフェニル-2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-O-メトキシエチルエーテル、p-メチルチオフェニル-2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-O-p-メトキカルボニルベンジルエーテル、p-メチルチオフェニル-2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-O-エトキカルボニルメチルエーテル、p-メチルチオフェニル-2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-O-4-ブトキカルボニルチルエーテル、p-メチルチオフェニル-2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-O-2-エトキカルボニルエチルエーテル、p-メチルチオフェニル-2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-O-メトキカルボニル-3-プロペニルエーテル、p-メチルチオフェニル-2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-O-ベンジルオ

キカルボニルメチルエーテル等が好適に挙げられるが、これらに何ら限定されるものではない。

【0077】本発明における光重合開始剤として、好適に用いられるヘキサアリールビイミダゾールとしては、2, 2'-ビス(o-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(o, p-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(o-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(m-メトキシフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(o, o'-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(o-ニトロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(o-メチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(o-トリフルオロメチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール等が好適に挙げられる。これらのビイミダゾール類は、例えばBull. Chem. Soc. Japan, 33, 565 (1960) 及びJ. Org. Chem., 36 (16) 2262 (1971) に開示されている方法により、容易に合成することができる。

【0078】本発明における光重合開始剤として、好適に用いられるケトオキシムエステルとしては、3-ベンゾイロキシミノブタン-2-オン、3-アセトキシミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシミノブタン-2-オン、2-アセトキシミノペンタン-3-オン、2-アセトキシミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイロキシミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、3-p-トルエンスルホニルオキシミノブタン-2-オン、2-エトキカルボニルオキシミノ-1-フェニルプロパン-1-オン等が好適に挙げられる。

【0079】前記成分③の光重合開始剤は、単独種の中で、1つの化合物を用いてもよく、2つ以上数個の化合物を併用して使用することもできる。また、異種間で、数個の化合物を併用することも可能である。

【0080】<その他の添加剤>本発明のネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物には、前記成分①~③以外に、種々の目的で各種の添加剤を添加することができる。添加剤の例としては、界面活性剤、密着促進剤、消色性着色剤、熱重合防止剤、酸素の重合阻害防止剤、無機顔料、可塑剤等が挙げられる。

【0081】前記界面活性剤としては、塗布性、得られる塗膜の平滑性を向上させるために用いることができ、その具体例としては、例えばBM-1000(BM Chemie社製)、メガファックスF142D、同F172、同F173、同F183(以上、大日本インキ化

学工業（株）製）、フローラードFC-135、同FC-170C、フローラードFC-430、同FC-431（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンS-112、同S-113、同S-131、同S-141、同S-145（以上、旭硝子（株）製）、SH-28PA、SH-190、SH-193、SZ-6032、SF-8428、DC-57、DC-190（以上、東レシリコーン（株）製）の商品名で市販されているフッ素系またはシリコーン系界面活性剤を使用することができる。前記界面活性剤の使用量としては、全固形分中の質量百分率が5%以下、特に2%以下であることが好ましい。

【0082】本発明のネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物においては、基体との密着性を向上させるために、添加剤として密着促進剤を含有させることができる。前記密着促進剤としては、官能性シランカップリング剤を好適に用いることができる。ここに、官能性シランカップリング剤とは、カルボキシル基、メタクリロイル基、イソシアネート基、エポキシ基等の反応性置換基を有するシラン化合物を意味し、その具体例としては、トリメトキシシリル安息香酸、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリニアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン等を挙げることができる。前記密着促進剤の好ましい使用量は、全固形分中の質量百分率が10%以下、特に0.05~5%であることが好ましい。

【0083】感光性層は、使用時には、塗布後の感光層表面の性状や、塗布欠陥の検査のために着色されていることが好ましいが、最終的な硬化画像は実質的に無色透明であることが必須である。この目的のために加熱や光照射により消色性着色剤を使用することができる。前記消色性着色剤は、それ自身が通常は150℃以上の温度で10分間~150分間の熱処理の過程で分解により消色するもの、系外に飛散するもの、他の成分との反応により分解し消色するもの等が使用できる。前記消色性着色剤としては、UV領域において透明性が高く、熱処理後に脱色性の優れたトリフェニルメタン染料が有利に使用できる。たとえば好ましい染料としては、クリスタルバイオレット、メチルバイオレット、エチルバイオレット、オイルブルー#603、ピクトリアピュアブルーBOH、マラカイトグリーン、ダイアモンドグリーンなどが挙げられ、そのほかに特開平10-97061号公報や特開平10-104827号公報や特公平3-68375号公報に記載の着色剤が有利に使用できる。前記消色性着色剤の好ましい使用量としては、全固形分中の質量百分率が10%以下であり、0.05~5%が特に好ましい。

【0084】その他に、ネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物の製造中あるいは保存中において重合可能なエチレン性不飽和化合物の不要な熱重合を阻止するために、少量の熱重合防止剤を添加することが好ましい。前記熱重合防止剤としては、ハロイドキノン、p-メトキシフェノール、ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、t-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス（3-メチル-6-t-ブチルフェノール）、2,2'-メチレンビス（4-メチル-6-t-ブチルフェノール）、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩等が好適に挙げられる。前記熱重合防止剤の添加量としては、全固形分中の質量百分率が、約0.01%~約5%が好ましい。

【0085】必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するために、ベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。前記高級脂肪酸誘導体の添加量としては、全固形分中の質量百分率が、約0.5%~約1.0%が好ましい。

【0086】さらに、硬化皮膜の物性を改良するために無機充填剤や、その他可塑剤等の公知の添加剤を加えてもよい。前記可塑剤としては、例えば、ジオクチルフタレート、ジデシルフタレート、トリエチレングリコルジカブリレート、ジメチルグリコールフタレート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルアジペート、ジブチルセバケート、トリアセチルグリセリン等が好適に挙げられ、結合剤を使用した場合、エチレン性化合物と結合剤との合計質量に対し、10%以下添加することができる。

【0087】以上の添加剤の他に、種々の性能、例えば未硬化膜の硬度や、保護フィルムとの接着性を調整するために、現像性等に悪影響を与えない範囲で、アルカリ可溶性ポリマーを添加することができる。前記添加可能なアルカリ可溶性パインダポリマーとしては、一般に、側鎖にカルボン酸基を有するポリマー、例えば、特開昭59-44615号公報、特公昭54-34327号公報、特公昭58-12577号公報、特公昭54-25957号公報、特開昭59-53836号公報、及び特開昭59-71048号公報に記載されているようなメタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等が好適に挙げられる。また、側鎖にカルボン酸基を有するセルローズ誘導体も挙げができる。この他に水酸基を有するポリマーに環状酸無水物を付加したものも好ましく使用することができる。特に、米国特許第4139391号明細書に記載のベンジル（メタ）アクリレートと（メタ）アクリル酸の共重合体や、ベンジル（メタ）アクリレートと（メタ）アクリル酸と他のモノマーとの多元共重合体も好適に挙げができる。

【0088】前記添加可能なアルカリ可溶性バインダポリマーとしては、通常、50～300mg KOH/1gの範囲の酸価と、1000～300000の範囲の質量平均分子量を有するものが選択され使用される。前記酸価が50mg KOH/1g未満であると、アルカリ現像性が大きく低下し、また、300mg KOH/1gを超えると高濃度の遮光性画像が得られ難くなる。前記アルカリ可溶性バインダポリマーの質量平均分子量は、1000～300000の範囲が好ましく、特に、1000～250000の範囲がより好ましい。前記質量平均分子量が1000未満では、高濃度の遮光性画像の形成が困難であり、前記質量平均分子量が300000を超えると、現像性が極端に低下する。また、複数のアルカリ可溶性バインダポリマーを、組み合わせて添加使用してもよい。

【0089】<ネガ型感光性熱硬化性樹脂溶液の調製>本発明のネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物の溶液は、前記成分①と成分②と、必要に応じて、成分③とその他の添加剤とを、均一に混合することによって調製することができ、通常、各成分を有機溶剤に溶解して調製する。該有機溶剤としては、前記成分①、成分②、成分③及びその他の添加剤を溶解することができ、かつ、これらの成分と反応しないものであればよい。

【0090】前記有機溶剤の具体例としては、メタノール、エタノール等のアルコール類；テトラヒドロフラン等のエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のジエチレングリコール類；プロピレンジコールメチルエーテルアセテート、プロピレンジコールエチルエーテルアセテート等のプロピレンジコールアルキルエーテルアセテート類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、シクロヘキサン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン等のケトン類；2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類が好適に挙げられる。その中でも、エチ

レングリコールジメチルエーテル等のグリコールエステル類；エチルセロソルブアセテート等のエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等のエステル類；ジエチレングリコールジメチルエーテル等のジエチレングリコール類が好ましい。

【0091】さらに、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアニリド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カブリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、ツーブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテート等の高沸点有機溶剤を添加することもできる。その中でも、エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエステル類、エチルセロソルブアセテート等のエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等のエステル類、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のジエチレングリコール類を、各成分の溶解性、及び塗膜の形成のしやすさの観点から好適に用いることができる。

【0092】前記有機溶剤は、1種単独で、又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0093】本発明のネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物について、塗布溶液を調製する場合においては、例えば、本発明におけるアルカリ可溶性樹脂（成分①）と、エチレン性不飽和化合物（成分②）と、光重合開始剤と、その他の添加剤と、を所定の溶剤、及び／又はその混合液中に所定の割合で溶解することにより調製できる。本発明のネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物の溶液は、例えば孔径0.2μmのミクロ濾過フィルター等を用いて濾過した後、使用に供することもできる。

【0094】<ネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物の塗膜形成>本発明のネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物を用いることにより、例えば、下記の如く、基体上にネガ型感光性熱硬化性樹脂塗膜を形成することができる。まず、前記方法により調製したネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物の溶液を、基板表面に塗布し、通常は、オープン中で加熱乾燥を行うことにより溶剤を除去して感光性樹脂組成物の塗膜を形成する。前記組成物溶液の塗布方法としては、特に限定されず、例えばスプレー法、ロールコート法、回転塗布法、スリットコート法、エクストルージョンコート法、カーテンコート法、ダイコート法、ワイヤーバーコート法、ナイフコート法等の各種の方法を採用することができる。プリベークの条件としては、各成

分の種類、使用割合等によっても異なるが、通常60～110°Cで30秒間～15分間程度である。次に、本発明のネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料について説明する。

【0095】(ネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料) 本発明のネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料は、仮支持体上に、前記ネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物からなる層を設けたことを特徴とする。その中でも、仮支持体上に、アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層と、中間層と、前記ネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物からなる層とを、この順に設けた態様が好ましい。

【0096】 本発明のネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料は、通常、透明のプラスチック製フィルム状仮支持体上に、溶剤に溶解したネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物をコーティング(塗布)することにより作製される。ここで、図1及び図2を用いて説明する。5μm～30μm厚のポリエチレンテレフタレートフィルムなどの仮支持体11上に直接ネガ型感光性熱硬化性樹脂層12を塗布乾燥して、場合によって、保護フィルム13を該ネガ型感光性熱硬化性樹脂層の上に貼り合わせた構成のネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料を形成する(図1)。

【0097】 一方、特許第2794242号や特開平10-97061号公報には下地の凹凸のために、転写時に基板と感光性樹脂層との間に、気泡が発生する問題に対応した多層構成の転写材料が知られている(図2)。例えば、仮支持体上21に、アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層22、及び中間層23を形成し、本発明のネガ型感光性熱硬化性樹脂層の順に塗布され、さらに保護フィルム24がその上にラミネートされた、多層のネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料も、本発明において好適に使用できる。

【0098】 本発明におけるネガ型感光性熱硬化性樹脂からなる層は、前記塗布溶液を調製し、仮支持体上に、アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層と、中間層とが、この順で塗布された上に、目的の応じた厚みで塗布乾燥するのが好ましく、ネガ型感光性熱硬化性樹脂からなる層の厚みは、0.1～20μmの範囲が好ましい。0.1μm未満では耐性が劣る硬化膜しか作れず、20μmを超えると現像性の低下、画像再現性の低下等の問題が発生する。このネガ型感光性熱硬化性樹脂層の膜厚は、前記範囲において各機能の必要に応じて任意に設定可能である。

【0099】 例えば、配向分割のための突起パターンとして使用するときには、ネガ型感光性熱硬化性樹脂層の膜厚としては、0.5μm～5μmが好ましく、2μm～4μmがより好ましい。また、COA方式やHA方式のカラーフィルターに用いられる絶縁膜として使用するときの膜厚としては、0.5μm～5μmが好ましく、硬化後薄膜の誘電率に応じて最適化される。

【0100】 本発明のネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料において、仮支持体としては、アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層と良好な剥離性を有し、化学的及び熱的に安定であって、また可撓性の物質で構成されることが好ましい。具体的には、テフロン(登録商標)、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアリレート、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン等の薄いシートもしくはこれらの積層物が好ましい。良好な剥離性を得るためにには、グロー放電等の表面処理はせず、またゼラチン等の下塗も設けないのが一般的である。もちろん感光性層とは離型性があり、仮支持体とは密着性のある下塗り層を設けることもできる。仮支持体の厚さとしては、5～300μmが好ましく、10μm～150μmがより好ましい。5μm以下ではラミネーション時の引っ張り強度が不足するため、伸びてしまい不都合なシワが入る。300μmより厚いと熱ラミネーションの熱伝導が遅れるためラミネーションの速度を高められない。

【0101】 前記アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層を構成する樹脂としては、実質的な軟化点が80°C以下であることが好ましい。軟化点が80°C以下のアルカリ可溶性の熱可塑性樹脂としては、エチレンとアクリル酸エステル共重合体のケン化物、スチレンと(メタ)アクリル酸エステル共重合体のケン化物、ビニルトルエンと(メタ)アクリル酸エステル共重合体のケン化物、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、及び(メタ)アクリル酸ブチルと酢酸ビニル等の(メタ)アクリル酸エステル共重合体などのケン化物、から少なくとも1つ選ばれるのが好ましいが、さらに「プラスチック性能便覧」(日本プラスチック工業連盟、全日本プラスチック成形工業連合会編著、工業調査会発行、1968年10月25日発行)による軟化点が約80°C以下の有機高分子のうちアルカリ水溶液に可溶なものを使用することができる。

【0102】 軟化点が80°C以上の有機高分子物質においてもその有機高分子物質中に該高分子物質と相溶性のある各種の可塑剤を添加して実質的な軟化点を80°C以下に下げることも可能である。また、これらの有機高分子物質中に仮支持体との接着力を調節するために実質的な軟化点が80°Cを越えない範囲で各種のポリマーや過冷却物質、密着改良剤あるいは界面活性剤、離型剤等を加えることが可能である。

【0103】 好ましい可塑剤の具体例としては、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ジオクチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジブチルフタレート、トリクロレジルフオスフェート、クロレジルジフェニルフオスフェートビフェニルジフェニルフオスフェートを挙げることができる。熱可塑性樹脂層の厚さは6μm以上が好ましい。熱可塑性樹脂層の厚みが5μm以下であると1μm以上の下地の凹凸を完全に吸収することが困難となる。また上限については、現像性、製造適性

から約 $100\mu\text{m}$ 以下一般的であり、約 $50\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

【0104】前記中間層は、露光時の酸素遮断の目的と、熱可塑性樹脂層と感光性熱硬化性樹脂層間の不都合な混じり合い防止を目的として設けられる。中間層は、水又はアルカリ水溶液に分散又は溶解し、低い酸素透過性を示すものであればよく、公知のものが使用できる。例えば、特開昭46-2121号公報や特公昭56-40824号公報に記載のポリビニルエーテル／無水マレイン酸重合体、カルボキシアルキセルロースの水溶性塩、水溶性セルロースエーテル類、カルボキシアルキル澱粉の塩、水塩、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、各種のポリアクリルアミド類、各種の水溶性ポリアミド、ポリアクリル酸の水溶性塩、ゼラチン、エチレンオキサイド重合体、各種の澱粉およびその類似物からなる群の水溶性塩、スチレン／マレイン酸の共重合体、およびマレイネット樹脂さらにこれらの2種以上の組合せを挙げることができる。その中でも、特に、ポリビニルアルコールとポリビニルピロリドンの組み合わせが好ましい。ポリビニルアルコールは鹹化率が80モル%以上であるものが好ましく、ポリビニルピロリドンの含有率としては、酸素遮断層固形物の1～75質量%が一般的であり、1～60質量%が好ましく、特10～50質量%がより好ましい。1質量%未満では、感光性樹脂層との充分な接着性が得られず、75質量%を超えると、酸素遮断能が低下する。酸素遮断層の厚さとしては、非常に薄く約0.1～5μmが好ましく、0.5～2μmがより好ましい。約0.1μm未満では酸素の透過性が高すぎ、約5μmを越えると、現像時または酸素遮断層除去時に時間がかかりすぎる。この中間層上に前記ネガ型感光性熱硬化性樹脂層を形成して、本発明のネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料を得ることができる。

【0105】なお、貯蔵の際の不純物付着や損傷を避けるために、薄い保護フィルムを設けることが好ましい。保護フィルムは、仮支持体と同一又は類似の材料から成ってもよいが、ネガ型感光性熱硬化性樹脂層から容易に分離されなければならない。また、ネガ型感光性熱硬化性樹脂層に積層する面の平滑性が重要で、0.1μm程度の突起や凹みがあつても感光性熱硬化性樹脂層への損傷となるので問題になる。これに適する材料としては、例えば、シリコーン紙、ポリオレフィン又はポリテトラフルオルエチレンシートが好ましく、ポリプロピレンフィルム又はポリエチレンフィルムがより好ましい。前記保護フィルムの厚みとしては、約5～100μmが好ましく、7μm～15μmがより好ましい。

【0106】<ネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料による転写法>本発明のネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料を用いて、ネガ型感光性熱硬化性樹脂からなる層を転写すべき基体上に、ラミネータにより該層を加熱、加

圧下で積層転写を行う。転写時の加熱圧着ロールの温度としては、50℃～150℃が好ましく、圧着時の線圧としては、5Kg/cm～25Kg/cmが有利な条件である。また、ラミネーションの速度としては、搬送速度で0.2m/分～4m/分が好ましい。加熱圧着ロール温度が130℃～140℃であり、圧着時の線圧が10Kg/cm～15Kg/cm、搬送速度が1m/分～3m/分であるのが、特に好ましい。

【0107】(ネガ型耐性画像形成方法)ここでは、本発明のネガ型耐性画像形成方法について説明する。本発明のネガ型耐性画像形成方法は、透明導電性配線を有する基体上に前記ネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物からなる層を形成した後、パターン露光を行う工程(工程①)と、現像により前記基体上における前記ネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物からなる層の未露光部を除去してパターン形成を行う工程(工程②)と、150℃以上で加熱を行う工程(工程③)と、を有することを特徴とする。また、前記透明導電性配線を有する基体が、透明導電性配線の上及び下のいずれか一方に、カラーフィルター層を有する態様が好ましい。

【0108】<工程①～C工程>まず、透明導電性配線を有する基体上に前記ネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物からなる層を形成した後、パターン露光を行う工程について、図3を用いて説明する。なお、図3は、カラーフィルターオンアレイ(COA)やハイアパーチャード(HA)方式に用いられる絶縁層として、本発明のネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物を用いた場合についての実施の一形態、即ち、HAやCOA方式の透明配線基板モデルの作成工程を表したものである。

【0109】図3において、A工程に示すように、表面に酸化珪素皮膜を有するソーダガラス板、低膨張ガラス板、ノンアルカリガラス板、石英ガラス板等の公知のガラス板31あるいはプラスチックフィルムなどの透明基板上に、通常の方法で、半導体や抵抗や導体のスピッタリングやCVDにより金属・非金属類の薄膜を形成し、フォトリソグラフィーを組み合わせることにより、液晶ディスプレイにおける、TFTアレイ及びそれらを接続するための下ITO配線パターンを形成する(鈴木八十二著、液晶ディスプレイ工学入門、28頁～36頁、日刊工業新聞社刊1998年発行)。

【0110】なお、前記TFTアレイ及びそれらを接続するための下ITO配線パターン(透明導電性配線)の上に、カラーフィルター層を形成する態様が好ましく、また、該下ITO配線パターン(透明導電性配線)の下に、カラーフィルター層を形成する態様も好ましい。

【0111】続いて、B工程に示すように、ネガ型感光性熱硬化性樹脂層33をこのパターン32の設置された基板31上に、前記塗布法や前記転写法により形成する。必要ならば、基板との密着性を改善する目的で、公知のシランカップリング処理工程を行うことができる。

シランカップリング剤の具体例としては、トリメトキシリル安息香酸、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

【0112】この後で、C工程に示すように、接続すべき下ITOパターン上のしかるべき位置にコンタクトホールという層間接続用の穴を開けるためのフォトマスク34を介してUV露光する。

【0113】B工程において形成されたネガ型感光性熱硬化性樹脂層に、C工程で所定のパターンのフォトマスクを介して光照射する際に、使用する光としては、例えばg線（波長436nm）、i線（波長365nm）および超高圧水銀灯、キセノン灯、カーボンアーク灯、アルゴンレーザー等の公知の光源からの連続状及び／又は輝線状の紫外線、Krfエキシマレーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線が挙げられ、これらの中でも、g線、i線、及びこれらを含む300nm～440nm領域の紫外線が特に好ましい。また、特開平6-59119号公報に記載のように、400nm以上の波長の光透過率が2%以下である光学フィルター等を併用してもよい。

【0114】<工程②-D工程->次に、現像により前記基体上における前記ネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物からなる層の未露光部を除去してパターン形成を行う工程（工程②）について説明する。図3のD工程に示すように、工程①でネガ型感光性熱硬化性樹脂からなる層を形成した後、アルカリ現像液で現像し、未露光部を溶解してパターン33Aを形成する。

【0115】前記ネガ型感光性熱硬化性樹脂層の現像液としては、アルカリ性物質の希薄水溶液を使用するが、さらに、水と混和性の有機溶剤を少量添加したもの用いてもよい。アルカリ性物質としては、アルカリ金属水酸化物類（例、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム）、アルカリ金属炭酸塩類（例、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム）、アルカリ金属重炭酸塩類（例、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム）、アルカリ金属ケイ酸塩類（例、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム）、アルカリ金属メタケイ酸塩類（例、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム）、アンモニア、エチルアミン、n-ブロピルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、モルホリン、テトラアルキルアンモンニウムヒドロキシド類（例えはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド）、ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ

[4, 3, 0] -5ノナンまたは磷酸三ナトリウム等が好適に挙げることができ、その中でも、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンがより好ましい。前記アルカリ性物質の濃度は、0.01質量%～30質量%であり、pHは8～14が好ましい。

【0116】また、前記水と混和性のある適當な有機溶剤としては、メタノール、エタノール、2-ブロパノール、1-ブロパノール、ブタノール、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ベンジルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、 ϵ -カプロラクトン、 γ -ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、乳酸エチル、乳酸メチル、 ϵ -カプロラクタム、N-メチルピロリドン等が好適に挙げられる。水と混和性の有機溶剤の濃度は、0.1質量%～30質量%が一般的である。

【0117】前記現像液には、さらに公知の界面活性剤を添加することができる。例えはノニオン型界面活性剤やアニオン型界面活性剤を添加できる。界面活性剤の濃度は0.01質量%～10質量%が好ましい。

【0118】現像液は、浴液としても、あるいは噴霧液としても用いることができる。さらに、現像方法としては、液盛り法、ディッピング法、揺動浸漬法、スプレー法等を利用することができます。露光部分の現像スカムを除去するには、現像液中の回転ブラシで擦るか湿润スポンジで擦るなどの方法、あるいは現像液を噴霧した際の噴霧圧を利用する方法が好ましい。現像液の温度は、通常室温付近～40℃の範囲が好ましい。工程②における現像処理の後に水洗工程を入れることも可能である。即ち、バーニングされたネガ型感光性熱硬化性樹脂層に対して、例えは、流水洗浄によるリーン処理を行うことができる。

【0119】<工程③-E工程->さらに、150℃以上で加熱を行う工程（工程③）について説明する。図3において、E工程に示すように、150℃以上の温度で10～150分間ベークし、露光後のメルトフローを起こさせて、コンタクトホール33Bの断面形状を滑らかな傾斜角にする。この熱処理工程中に硬化反応が進行し、該露光され現像された感光性光硬化性層は硬化する。引き続き、通常は180～250℃という温度下で、ITO膜15をスパッタ法により設ける。ITOの膜厚は通常、1500～2500オングストローム（0.15～0.25μm）である。

【0120】前記工程②の後、ホットプレート、オープン等の加熱装置により焼成することにより、当該ネガ型感光性熱硬化性樹脂層の硬化処理を行う。この硬化処理における焼成温度としては、例えは150～250℃で

あり、焼成時間は、例えば、5～90分間（ホットプレート上で焼成を行う場合には5～30分間、オーブン中で焼成を行う場合には30～90分間）である。その後、必要に応じて、さらに超高圧水銀灯や電子線照射装置などによる放射線を全面に照射することで、未反応の光重合開始剤を分解することや、未反応モノマーの重合反応を進めて、膜全体の硬膜反応を進行させることもできる。このようにして、耐薬品性、耐熱性、及び透明性に優れたネガ型耐性画像を基板の表面上に形成することができる。

【0121】<その他の工程—G工程～I工程—>工程①～③の後、図3におけるG工程で示すように、上ITOのパターン化のために、ITOエッチング用フォトレジスト36を全面にコートして乾燥し、上ITOのパターンマスク34を通してUV光照射する。フォトレジストの塗布乾燥後の厚みは約1μm～約3μmである。レジスト像の現像後、通常の塩化鉄／塩酸混合液や臭化水素酸水溶液など酸性エッティング液により、レジストにカバーされていない部分のITOを溶解する。

【0122】その後、I工程に示すように、フォトレジストをレジスト剥離液により除去する。レジスト剥離液としては、特開昭51-72503号公報、特開昭57-84456号公報、米国特許4165294号明細書、ヨーロッパ公開特許0119337号明細所書、特開平6-222573号公報等に記載されている。代表的な剥離液としてはモノエタノールアミンとジメチルスルホキシドの7：3の混合液が挙げられる。剥離工程は、通常は50℃～80℃で2分～10分間この剥離液中に浸漬する事により行われる。この時に、露光され熱硬化されたネガ型感光性熱硬化性層は該剥離液に対し十分な耐性を示す必要がある。さもないと絶縁層上のITOが不都合に脱離してしまうからである。また絶縁層は所望の絶縁性を確保する必要がある。薄膜で十分な絶縁性を実現するためには絶縁層の誘電率は4以下、好ましくは3.5以下である必要がある。

【0123】以上のネガ型耐性画像形成方法により、COAやHA方式における透明配線基板モデルが作製される。本発明のネガ型耐性画像形成方法において、用いられる感光性熱硬化性樹脂成組成物としての条件としては、1) 液状組成物ならば塗布性、固体状組成物ならば基板への積層性、2) 画像形成性（写真性）、3) 画像形成後の熱フロー性 4) 热フロー後の硬化性（耐熱性）5) 耐剥離液性、6) 絶縁性、7) 無色透明性などが主なものとして要求される。

【0124】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら制限されるものではない。

【0125】（実施例1）

<ネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物の合成>メタクリル

酸40.3部、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート119.7部、シクロヘキシルメタクリレート90.0部（組成比は28：40：32）をメトキシプロピルアセテート500部に溶解した。この溶液を70℃、窒素気流下で加熱攪拌し、V-65（和光純薬（株）製 2,2'-アゾビス-(2,4'-ジメチルバレノニトリル)) 2.75部を添加し、70℃で4時間加熱攪拌した。更に80℃で1時間加熱し、共重合体のメトキシプロピルアセテート溶液を得た。この溶液をn-ヘキサン1000部に攪拌下注いで共重合体を析出させ、得られた固体ポリマーを濾取し、風乾した。

【0126】<ネガ型感光性熱硬化性樹脂溶液の調製と絶縁層の形成（HA方式絶縁膜用塗布法）>前記合成によって得られた共重合体 21質量部を、プロピレンゴリコールモノメチルエーテルアセテート120質量部と、メチルエチルケトン52質量部とからなる混合溶液に溶解し、ジベンタエリスリトールヘキサクリレート12.6質量部、2,4-ビス（トリクロロメチル）-6-[4-（N,N-ジエトキシカルボニルメチルアミノ）-3-ブロモフェニル]-s-トリアジン0.41質量部、染料ヴィクトリアピュアブルー-B OH（保土ヶ谷化学製）0.0225質量部とフッ素系界面活性剤F176PF（大日本インキ製）0.03質量部を溶解してネガ型感光性熱硬化性樹脂溶液C1を得た。次に、回転式塗布機で、TFTとITOの配線パターンを有するガラス基板上にネガ型感光性熱硬化性樹脂溶液C1を塗布し、100℃のオーブン中で2分間乾燥し、4μm厚の感光性層が得られた。

【0127】この感光性層上に、ポリビニルアルコール（クラレ（株）製；PVA205、鹼化度：80モル%）3質量部と、蒸留水97質量部からなる酸素遮断層用塗液P1を膜厚が2μmとなるように塗布し、100℃で2分間乾燥し表面にタッキネスの無い塗膜を得た。これに種々の穴径を有するテストチャートであるフォトマスクを重ねて、2KW超高圧水銀灯で、600mj/cm²の露光を行い、1質量%モノエタノールアミン水溶液を用いてスプレイ現像機で現像した。その後全面に超高圧水銀灯を用いて1000mj/cm²の光量で露光し、その後200℃のオーブン中で30分加熱した。

【0128】得られた絶縁層画像の解像された穴径は4μmであり、また現像残膜がなく、ホール形状もスロープが23度と良好であった。またピーク後の膜厚変化はピーク前の-40%であり、耐熱性が優れていた。透過率は350nmの波長で97%であった。

【0129】この絶縁膜上に、スパッタ法により、0.2μm厚のITO膜を得た。この上にさらに市販のネガ型のITOエッチングレジストをコーティングし、乾燥した後で、マスクを介して露光後、酸性エッチャントにより、ITOレジストで被覆されていない部分を除去した後で、ITOエッチングレジストを80℃で10分間

モノエタノールアミンとジメチルスルホキシド（質量比7:3）からなる剥離液に浸漬して剥離したが、下地の絶縁層は膨潤もせず、ITOの密着も良好であった。また、得られた上ITOのコンタクトホールの底での下ITO配線との密着も優れていたことからこの材料の現像残膜がないことが確認された。さらに、本ネガ型感光性熱硬化性樹脂溶液を容器に密閉し、50℃で4日間放置後、粘度の変化を測定したところ、全く変化がないことが認められた。

【0130】（比較例1）前記実施例1で用いた共重合体（ネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物）の代わりに、ベンジルメタクリレート73モル%とメタクリル酸27モル%からの共重合体（酸価101mg KOH/1g、質

[熱可塑性樹脂層形成用塗布液の組成 H1]	
メチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート/	15.0 質量部
ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体	
(共重合組成比(モル比)=55/11.7/4.5/28.8、	
質量平均分子量=80000)	
BPE-500 (新中村化学(株)製の多官能アクリレート)	7.0 質量部
F177P (大日本インキ(株)製のフッ素系界面活性剤)	0.3 質量部
メタノール	30.0 質量部
メチルエチルケトン	19.0 質量部
1-メトキシ-2-プロパノール	10.0 質量部

【0132】次に、上記熱可塑性樹脂層上に下記組成B1から成る塗布液を塗布乾燥させ、乾燥膜厚が1.6μ

[中間層形成用塗布液の組成 B1]	
ポリビニルアルコール	
(クラレ(株)製のPVA205、巣化度:80モル%)	130 質量部
ポリビニルピロリドン	
(GAFコーポレーション社製のPVP、K-30)	60 質量部
蒸留水	2110 質量部
メタノール	1750 質量部

【0133】前記熱可塑性樹脂層及び中間層を有する仮支持体の上に、下記組成C2のネガ型感光性熱硬化性樹脂層形成用塗布液を塗布、乾燥させ、乾燥膜厚が4μmの感光性樹脂層を形成し、さらにこの感光性樹脂層の上

[ネガ型感光性熱硬化性樹脂層形成用塗布液の組成 C2]	
合成例の共重合体(酸価=140mg KOH/1g、	
質量平均分子量=10万)	21.0 質量部
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	30.0 質量部
ジベンタエリスリトールヘキサクリレート	10.0 質量部
フッ素系界面活性剤F176PF (大日本インキ製)	0.25 質量部
ピクトリアピュアーブル-BOH (保土ヶ谷化学製)	0.225 質量部
2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-4-	
(N,N-ジエトキシカルボニルメチルアミノ)-3-	
プロモフェニル]-s-トリアジン	0.45 質量部
メチルエチルケトン	13.0 質量部

【0134】TFTアレイと下ITOからなる配線を形成した、ガラス基板(厚さ0.7mm)の上に、下記表1の各感光層形成用塗布液組成の各塗布液を用いて、前

量平均分子量約10万)を用いて、それ以外は実施例1と同様にHAの絶縁膜を形成した。ITO膜のエッチングレジストを、モノエタノールアミンとジメチルスルホキシド(質量比7:3)の混合液で80℃10分間浸漬し剥離したところ、絶縁膜は膨潤していた。これを乾燥後、この基板に対し、テープ剥離テスト試験を行ったところITO膜が剥がれてしまった。

【0131】(実施例2)

<ネガ型感光性熱硬化性樹脂溶液の調製、及びカラーフィルター上への絶縁層形成(COA転写法)>厚さ100μmのポリエチレンテレフタレートフィルムの仮支持体上に、下記の組成H1からなる塗布液を塗布乾燥させ、乾燥膜厚が20μmの熱可塑性樹脂層を設けた。

H1]

メチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート/	15.0 質量部
ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体	
(共重合組成比(モル比)=55/11.7/4.5/28.8、	
質量平均分子量=80000)	
BPE-500 (新中村化学(株)製の多官能アクリレート)	7.0 質量部
F177P (大日本インキ(株)製のフッ素系界面活性剤)	0.3 質量部
メタノール	30.0 質量部
メチルエチルケトン	19.0 質量部
1-メトキシ-2-プロパノール	10.0 質量部

m厚の中間層を設けた。

に、ポリプロピレン(厚さ12μm)の被覆シートを圧着して、多層のネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料を作成した。

述の仮支持体上の熱可塑性樹脂層と中間層を塗布したシート上に塗布し乾燥すること(それぞれ乾燥膜厚2μm)により、R、G、B、及びブラックマトリックス用

の転写材料を形成した。これらを用いて、下ITO基板上に転写パターン露光、現像、ペークにより、それぞれ膜厚1.8μmのブラックマトリックスと、各画素に20μmφのサイズで傾斜角30度のコンタクトホールを

開けたR、G、B画素を形成し、カラーフィルターを作成した。

【0135】

【表1】

	R層	G層	B層	K層
ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体 (モル比=73/27 質量平均分子量=3万)	1.34	3.26	2.18	1.8
2-エチルヘキシルアクリレート/メタクリル酸/メチルメタクリレート/ ベンジルメタクリレート共重合体(モル比=7/15/73/5、 酸価77mg KOH/1g、質量平均分子量=8万)	—	—	—	1.9
ジベンタエリスリトールヘキサクリレート	3.75	4.01	3.95	2.7
2-トリクロロメチル-5-(p-スチリルスチリル)-1,3,4-オキサシアゾール	0.31	0.19	0.2	0.14
7-[2-[4-(3-ヒドロキシメチルビペリジノ)-6-ジエチルアミノ]- トリアジルアミノ]-3-フェニルケマリン	1.88	1.28	0.25	—
フッ素系界面活性剤 (大日本インキ(株)製メガファク F176PF)	0.07	0.13	0.12	0.09
フェノチアシン	0.08	0.004	0.02	0.02
C.I. ピグメントレッド254分散液(富士フィルムオーリン(株)製、 RT-107、固形分濃度=24質量%)	24.7	—	—	—
C.I. ピグメントグリーン36分散液(富士フィルムオーリン(株)製、 GT-2、固形分濃度=30質量%)	—	19.9	—	—
C.I. ピグメントイエロー-138分散液(富士フィルムオーリン(株)製、 YT-123、固形分濃度=23質量%)	—	19.1	—	—
C.I. ピグメントブルー-15:6分散液(御園色業(株)製、 MHIブルー-7075M、固形分濃度=18質量%)	—	—	45.9	—
カーボンブラック (黒素吸着法比表面積=80m ² /g、吸油量=60cc/100g)	—	—	—	3.5
アロビレンジリコールモノメチルエーテルアセテート	35.5	12.6	7.8	40
メチルエチルケトン	30	39.6	39.5	60

【0136】前記ブラックマトリックスとR、G、Bの画素を有するカラーフィルターの上に、ネガ型感光性熱硬化性樹脂層形成材料から被覆シートを除去後、ラミネータを用いてネガ型感光性熱硬化性樹脂層表面を重ねて積層し、仮支持体を除去後に絶縁性層形成用コンタクトホールパターンを有するフォトマスクを重ねて300mj/cm²のUV露光を行った。1質量%トリエタノールアミン水溶液を用いて熱可塑性樹脂層及び中間層を溶解除去した。この際、ネガ型感光性熱硬化性樹脂層は実質的に現像されていなかった。

【0137】次に、1質量%モノエタノールアミン水溶液を使用して露光部を除去することで現像した後で、180℃のオーブン中で1時間ペークした。熱硬化処理された露光済みネガ型感光性熱硬化性樹脂層である絶縁層の膜厚は3.2μmで、鉛筆硬度は8H、誘電率は2.5(1kHz)であった。コンタクトホール部の形状は、底のサイズが8μmφで傾斜角が25度で良好な、すり鉢状であった。また実質的に無色透明であり、光透過率

は350nmの波長で95%であった。この上からITOのスパッタを行い、0.2μm厚の透明導電性層を形成した。この上にフォトレジストを塗布乾燥し、透明電極のパターンを有するマスクを重ねて露光し、現像後レジストに覆われていないITO部分を酸性エッチャントでエッチング後に、モノエタノールアミンとジメチルスルホキシド(質量比7:3)の混合溶液を用い、80℃10分間浸漬する事によりフォトレジストを剥離したところ、フォトレジストは剥離され、絶縁層にはITOの剥がれもなく、膨潤によるシワなどの損傷も認められなかつた。

【0138】(比較例2) 下記組成C2からなる感光性絶縁層形成用塗布液(特開平10-97061号明細書の実施例1に記載)を塗布、乾燥させ、乾燥膜厚が4μmの感光性絶縁層を形成した材料を用いたこと以外は、実施例2と同様にして下ITO基板上に絶縁層形成を行った。

[ネガ型感光性絶縁層形成用塗布液の組成 C2]

スチレン/無水マレイン酸共重合体のベンジルアミン変性物

(スチレン/無水マレイン酸=60/40(モル比))

無水マレイン酸に等量のベンジルアミンを反応させたもの、

酸価=150mg KOH/1g、質量平均分子量=1.3万)

14質量部

(大日本インキ化学工業(株)製のフッ素系界面活性剤)
 ハイドロキノンモノメチルエーテル
 ジペンタエリスリトールヘキサクリレート
 2-(p-ブトキシスチリル)-5-トリクロロメチル)-
 1, 3, 4-オキサジアゾール
 アイゼンマラカイトグリーン(保土ヶ谷化学(株)製)
 メタノール
 プロピレングリコールモノメチルエーテル
 メチルエチルケトン

0. 1 質量部
 0. 01 質量部
 1 1 質量部
 0. 5 質量部
 0. 5 質量部
 2 5 質量部
 2 5 質量部
 2 5 質量部

【0139】得られた絶縁層は、実施例2に記載のレジスト剥離工程でモノエタノールアミンとジメチルスルホキシドの質量比7:3の混合溶液で剥離液処理を行ったところ、膨潤し、ITO膜剥がれが生じた。また、この感光性熱硬化性樹脂層転写材料を用いた場合、20μm径より小さなコンタクトホールを開けることができなかつた。

【0140】(実施例3)

<配向分割用突起パターンの形成>所定サイズのガラス基板上に0.1μm厚のクロム金属をスピッタリングで作成し、フォトレジストを用いてエッチングを行い所定サイズ、形状の格子状のブラックマトリックスを得た。その後、実施例2と同様のRGB転写型形成材料を用いて赤色、緑色、青色の所定サイズ、形状のパターンを作成した。その上にスピニコーテーを用いてアクリル樹脂系の保護層を形成し平坦化を施し、さらにその上に透明電極としてITOを付与した。

【0141】実施例2に示したと同様な多層のネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料(ただし感光性樹脂層の膜厚は2μ)を作製し、保護フィルムを剥離し、ネガ型感光性熱硬化性樹脂層面を上記基板上に、ラミネータ(装置名: V P-II, 大成ラミネータ(株)製)を用いて、線圧15Kg/cm、130℃の加圧加熱条件下、搬送速度1m/分で貼り合わせた。その後、仮支持体を熱可塑性樹脂層から剥離し、仮支持体を除去した。次に、所定のフォトマスクを該ネガ型感光性熱硬化性樹脂層表面から70μm離して超高圧水銀灯で50mj/cm²のプロキシミティ一露光し、その後、1質量%トリエタノールアミン水溶液を用いて熱可塑性樹脂層および中間層を溶解除去した。この際、感光性樹脂層は実質現像されていなかつた。

【0142】次いで、1質量%モノエタノールアミン水溶液を用いて感光性熱硬化性樹脂層を現像し、ブラシ工程を経て不要部を除去した後、230℃オーブン中で120分間ペークして、カラーフィルター基板上に線幅15μm、中央部高さ約1.5μmの蒲鉾型断面を与える透明な画素パターンが形成できた。

【0143】

【発明の効果】本発明によると、保存安定性に優れており、使い易く、pH10程度の弱アルカリ性水溶液により現像可能であり、解像度が高く、熱硬化後の着色が

10 なく透明性に優れ、耐熱性、耐薬品性、及び絶縁性にも優れたネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物を提供することができる。また、本発明によると、転写法(ラミネート方式)に使用可能であり、可とう性に富んだ塗工品が製造可能で、実質的に無色透明であり、耐熱性及び耐薬品性に優れた画像を与えることのできる、保存安定性に優れたネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料を提供することができる。さらに、本発明によると、転写法(ラミネート方式)により、熱硬化処理後、実質的に無色透明であり、保存安定性、耐熱性、耐薬品性及び絶縁性に優れた画像を与えることのできるネガ型耐性画像形成方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料の断面図である。

【図2】本発明に基づく多層のネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料の断面図である。

【図3】本発明のネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物を用いた、透明導電性配線板の製造方法を説明するための工程図である(TFTは省略してある)。

【符号の説明】

- 1 1 仮支持体
- 1 2 感光性熱硬化性層
- 1 3 保護フィルム
- 2 1 仮支持体
- 2 2 アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層
- 2 3 中間層
- 2 4 感光性熱硬化性層
- 2 5 保護フィルム
- A工程 ITO配線基板の準備
- B工程 ネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物層の形成
- C工程 マスクを介したパターン露光
- D工程 現像
- E工程 ポスト露光とペーク
- F工程 ITO膜のスパッタによる形成
- G工程 エッチングレジスト塗布乾燥、パターン露光
- H工程 エッチングレジスト現像
- I工程 エッチングレジスト剥離
- 3 1 ガラス基板
- 3 2 下ITOパターン
- 3 3 ネガ型感光性熱硬化性樹脂層

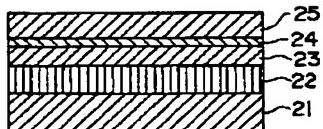
34 フォトマスク
35 上ITO

36 エッチングレジスト

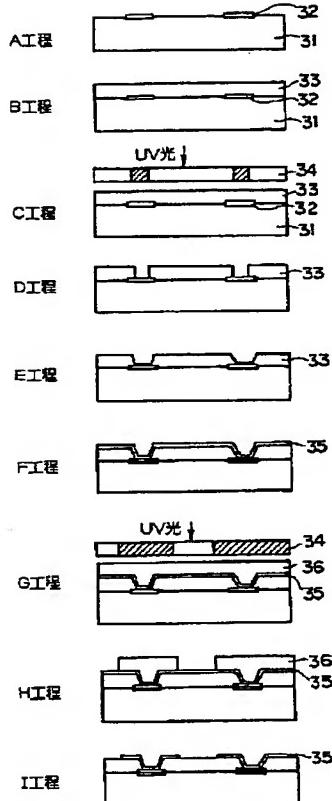
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int.C1.⁷

識別記号

C 0 8 F 222/00

265/00

G 0 3 F 7/004

5 1 2

7/027

7/028

7/11

5 0 3

7/40

5 0 1

F I

C 0 8 F 222/00

265/00

G 0 3 F 7/004

5 1 2

7/027

7/028

7/11

5 0 3

7/40

テマコード(参考)

(72)発明者 若田 裕一

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真

フィルム株式会社内

(72)発明者 山本 瑞木

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真

フィルム株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA04 AA06 AA07 AA08
AA10 AA20 AB11 AB13 AB17
AC01 AD01 BC31 BC51 CA01
CA14 CA28 CB13 CB14 CB43
CB52 DA33 DA40 EA08 FA03
FA17 FA29
2H096 AA00 AA27 AA28 BA05 BA20
CA05 CA16 EA02 GA08 HA01
JA04
4J011 AA05 AC04 CA01 CA02 PA69
PB40 PC02 QA12 QA13 QA17
QA19 QA22 QA27 QB13 RA03
RA12 SA73 SA76 SA78 SA87
SA90 UA01 VA01 WA01
4J026 AA42 AA43 AA48 BA28 BA32
DA02 DA04 DA12 DA13 DA15
DB05 DB06 DB36 GA06 GA07
4J100 AB02R AB03R AB04R AB07Q
AB07R AB08R AB09R AE02R
AE03R AE09R AG02R AG04R
AJ01Q AJ02Q AJ03Q AJ08Q
AJ09Q AK31Q AK32Q AL03R
AL04R AL08P AL08R AL09Q
AL09R AL11R AL14R AL34R
AL44R AM15R AM17R AM19R
AM21R AM43R AQ08R AQ12R
AQ26R BA02P BA03P BA04P
BA04R BA05P BA05R BA06P
BA06R BA12P BA12R BA15P
BA16Q BA16R BA20R BA22P
BA31R BA55P BBOOP BB01P
BB03P BB05P BB07P BC04R
BC43P BC43Q BC43R CA04
CA05 DA39 JA38

THIS PAGE BLANK (USPTO)